



(11) **EP 0 715 886 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
12.06.1996 Patentblatt 1996/24

(51) Int. Cl.⁶: **B01J 8/02, F28D 15/02,
C01B 17/80**

(21) Anmeldenummer: **95119440.6**

(22) Anmeldetag: **08.12.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI NL

(30) Priorität: **08.12.1994 DE 4443774**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **Deck, Heribert
D-76287 Rheinstetten (DE)**

(74) Vertreter: **Geissler, Bernhard, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte
Bardehle . Pagenberg . Dost . Altenburg .
Frohwitter . Geissler & Partner
Postfach 86 06 20
81633 München (DE)**

(54) **Vorrichtung und Verfahren zur Durchführung exothermer Reaktionen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Durchführung exothermer Reaktionen unter Anwesenheit eines Katalysators, insbesondere zur Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid, und ist dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein mindestens teilweise in der Reaktionszone, insbesondere in dem Katalysatormaterial angeordnetes Wärmerohr zur Abführung von Reaktionswärme aus der Reaktionszone, insbesondere aus dem Katalysatormaterial vorgesehen ist.

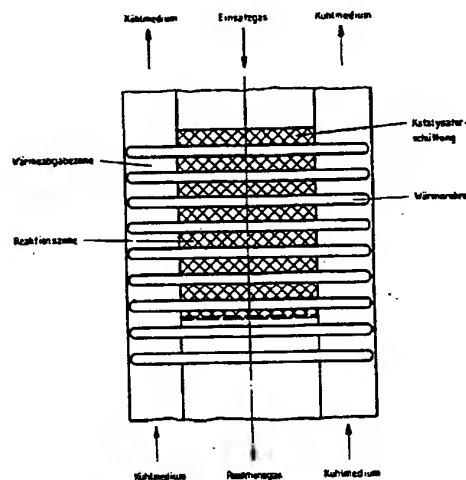


Fig. 1

EP 0 715 886 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Durchführung exothermer Reaktionen unter Anwesenheit eines Katalysators, insbesondere eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid.

Bei katalysierten exothermen Reaktionen wie der Oxidation von SO_2 zu SO_3 heizt sich das in der Reaktionszone befindliche Katalysatormaterial stark auf. Da der Stoffumsatz bei adiabater Prozeßführung erheblich niedriger ist als bei isothermem Verfahrensablauf, ist es vorteilhaft, die Reaktionswärme aus der Reaktionszone, insbesondere aus dem Katalysatormaterial während der Reaktion abzuführen. Andernfalls muß der noch nicht umgesetzte Teil der Reaktanden in der Folge weiteren Verfahrensstufen zugeführt werden.

Es ist somit zur Erreichung des Gleichgewichtsumsatzes notwendig, mehrere Reaktions- und Abkühlungsschritte nacheinander durchzuführen. Dazu werden mehrere Reaktionszonen und Wärmetauscher seriell und alternierend angeordnet. Nachteilig ist dabei der hohe apparative Aufwand.

Zur besseren Wärmeabfuhr kann die exotherme Reaktion in Rohren stattfinden, die mit dem Katalysatormaterial gefüllt und an ihrer Außenseite gekühlt sind. Nachteilig ist dabei der gegenüber dem durchströmten Katalysatorbett erhöhte Druckverlust bei der Durchströmung der katalysatorgefüllten Reaktionsrohre, der entweder durch eine Reduzierung der Strömungsgeschwindigkeit in den Rohren oder durch die Anbringung mehrerer paralleler Rohranordnungen vermindert werden kann. Im ersten Fall vermindert sich aber der zu erzielende Mengendurchsatz erheblich. Bei der Verwendung mehrerer paralleler Rohrsysteme muß hingegen mit deutlich größeren Anlagen operiert werden.

Das US-Patent 1,685,672 beschreibt einen anderen Weg der Wärmeabfuhr. In einem Katalysatorbett werden Rohre angeordnet, die von dem zur Reaktion bestimmten Gas durchströmt werden. Das frisch zugeführte Gas nimmt die Reaktionswärme aus dem Katalysatorbett auf und strömt dann durch das Katalysatormaterial. Nachteilig bei dieser Anordnung ist die Einstellung einer ungleichmäßigen Temperaturverteilung im Katalysatorbett mit der Folge eines lokal ungleichmäßigen Stoffumsatzes. Außerdem ist der Wärmeübergang zu gasförmigen Kühlstoffen schlechter als zu flüssigen Substanzen.

Nach der deutschen Patentanmeldung DE 30 50 368 werden verschiedene Katalysatorbetten alternierend durchströmt, so daß sie sich abwechselnd immer wieder abkühlen können. Nachteilig ist dabei wiederum der große apparative Aufwand, insbesondere auch für gasdichte Umschaltarmaturen.

Ein gleichmäßiger Stoffumsatz läßt sich außerdem in einem Wirbelschichtreaktor erreichen, wie er in der deutschen Offenlegungsschrift 19 40 168 und DE 30 22 814 beschrieben ist. Dabei werden die Reaktanden und

das Katalysatormaterial zu einem Wirbelbett fluidisiert, so daß der Wärme- und Stoffaustausch zwischen dem Katalysatormaterial und den Reaktanden verbessert wird. Die Wirbelschicht wird dabei auf konventionelle Weise gekühlt. Nachteilig bei diesem Vorgehen ist der zur Erzeugung der Wirbelschicht notwendige Energieaufwand und der erhöhte Katalysatorabrieb, der nicht nur zu einem höheren Verbrauch an Katalysator, sondern auch zur Verunreinigung des gasförmigen Reaktionsproduktes führt.

Aufgabe der Erfindung ist somit die Bereitstellung einer Vorrichtung und eines Verfahrens zur Durchführung exothermer Reaktionen, insbesondere zur Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid, wobei auf einfache, gleichmäßige Weise und bei möglichst niederem Druckverlust die Reaktionswärme aus dem Katalysatormaterial abgeführt werden soll, um einen möglichst isothermen Verfahrensablauf zu gewährleisten.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch die in den Patentansprüchen beschriebene Vorrichtung gelöst. Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung exothermer Reaktionen unter Anwesenheit eines Katalysators, insbesondere zur Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid, weist folgende Bestandteile auf: einen Behälter zur Aufnahme des Katalysatormaterials, Zuführungseinrichtungen für die Zuführung von Reaktanden in den Behälter, und Abführungseinrichtungen für die Abführung von Reaktionsprodukten aus dem Behälter. Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch mindestens ein Wärmerohr zur Abführung von Reaktionswärme aus der Reaktionszone, insbesondere aus dem Katalysatormaterial. Dabei muß ein Wärmerohr mindestens teilweise in der Reaktionszone, vorzugsweise in dem Katalysatormaterial in dem Behälter angeordnet sein.

Ein Wärmerohr ist ein gasdicht verschlossenes Rohr, das mit einer verdampfbaren Flüssigkeit mit hoher Verdampfungswärme gefüllt ist. Grundsätzlich können zwei verschiedene Ausführungsformen unterschieden werden. Das Kapillarwärmerohr weist an der Innenseite des Rohres eine Kapillarstruktur zur Aufnahme der verdampfbaren Transportflüssigkeit auf. Wärme, die dem Wärmerohr an einem Ende zugeführt wird, führt zur Verdampfung der Flüssigkeit aus den Kapillaren. Der Dampf strömt zum kälteren Ende des Wärmerohres, wo er an den Wänden des Rohres kondensiert. Aufgrund des Kapillareffektes wird die Flüssigkeit in der Kapillarstruktur in die wärmere Zone des Wärmerohres zurücktransportiert. Damit kann ein erneuter Wärmetransportvorgang beginnen.

Gravitationswärmerohre verzichten auf die Kapillarstruktur und bewerkstelligen den Wärmetransport durch das Aufsteigen des dampfförmigen Transportmediums und das Absinken des flüssigen Transportmaterials aufgrund der Schwerkraft. Nachteil der Gravitationswärmerohre ist allerdings, daß sie nur senkrecht bzw. mit erheblicher Neigung gegen die Waagerechte eingesetzt werden können. Wärmerohre und ihre Verwendung sind in dem Artikel von Groll, "Grundlagen und Anwendungen

des Wärmerohres", Naturwissenschaften 67, 72 - 79 (1980) beschrieben.

Bevorzugt ist eine Vorrichtung, bei der mindestens ein Wärmerohr derart ausgebildet und in der Vorrichtung angeordnet ist, daß die aus der Reaktionszone, insbesondere aus dem Katalysatormaterial abgeführte Wärme ganz oder teilweise an einen oder mehrere Reaktanden oder das Reaktionsgemisch abgegeben wird, bevor dieses dem Katalysatormaterial zugeführt wird.

Vorzugsweise ist mindestens ein Wärmerohr vorgesehen, das an seiner Außenseite eine Berippung oder Bestiftung aufweist. Wesentlich ist dabei, daß die Fläche zur Wärmeabgabe vergrößert wird. Weiter bevorzugt ist eine Vorrichtung mit mindestens einem Wärmerohr, das ein Alkalimetall, Quecksilber oder Schwefel als Wärmetransportmaterial enthält. Schwefel hat insbesondere während der Oxidation von SO_2 den Vorteil, daß bei einem Ausströmen der Füllung des Wärmerohres keine gefährlichen Reaktionen zu erwarten sind. Außerdem ist Schwefel bis zu hohen Temperaturen flüssig ($T_s = 444,6^\circ\text{C}$), so daß ein guter Wärmeübergang auch bei hohen Reaktionstemperaturen erreicht werden kann.

Die Aufgabe, ein Verfahren zur Durchführung exothermer Reaktionen bereitzustellen, bei dem auf einfache, gleichmäßige Weise bei möglichst niederem Druckverlust die Reaktionswärme aus dem Katalysatormaterial abgeführt werden kann, wird durch das in den Ansprüchen beschriebene Verfahren gelöst. Dieses erfindungsgemäße Verfahren zur Durchführung exothermer Reaktionen unter Anwesenheit eines Katalysators, insbesondere zur Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid, ist dadurch gekennzeichnet, daß die in der Reaktionszone bzw. in dem Katalysatormaterial entstehende Reaktionswärme mit Hilfe mindestens eines Wärmerohres abgeführt wird.

Vorzugsweise wird die aus der Reaktionszone bzw. aus dem Katalysatormaterial abgeführte Wärme ganz oder teilweise an einen oder mehrere Reaktanden oder an das Reaktionsgemisch abgegeben, bevor dieses dem Katalysatormaterial zugeführt wird.

Bevorzugt ist die Verwendung von mindestens einem Wärmerohr, das an seiner Außenseite eine Berippung oder Bestiftung aufweist. Vorzugsweise wird mindestens ein Wärmerohr verwendet, das ein Alkalimetall, Quecksilber oder Schwefel als Wärmetransportmaterial enthält.

Das erfindungsgemäße Prinzip wird anhand der Fig. 1 und 2 im folgenden kurz erläutert. Beide Figuren zeigen das Prinzip einer erfindungsgemäßen Vorrichtung.

In Fig. 1 strömt Einsatzgas in den Behälter mit der Katalysatorschüttung. Bei der Reaktion entstehende Wärme wird über die Wärmerohre in die Wärmeabgabzone außerhalb des Behälters abgeführt. Die aus der Reaktionszone bzw. der Katalysatorschüttung abgeleitete Wärme wird dort dem Wärmerohr auf konventionellem Weg wieder entzogen, z. B. durch Luft- oder Flüssigkeitskühlung. Dabei können Wärmerohre sowohl innerhalb der Katalysatorschüttung, als auch in der

Reaktionszone außerhalb der Katalysatorschüttung angebracht werden.

In der Anordnung nach Fig. 2 wird das Einsatzgas an den außerhalb des Reaktionsbehälters liegenden Enden der Wärmerohre vorbeigeführt, so daß die Reaktanden vor der Zuführung zum Katalysatorbett weitgehend die gesamte abgeführte Reaktionswärme aufnehmen. Dadurch werden einerseits die Reaktanden auf die zum Zünden der Reaktion erforderliche Starttemperatur vorgewärmt, andererseits die Reaktionszone gekühlt und damit ein höherer Umsatz als bei adiabater Fahrweise erreicht.

In der Anordnung nach Fig. 3 wird das Einsatzgas an den außerhalb des Reaktionsbehälters liegenden Enden der Wärmerohre vorbeigeführt, so daß die Reaktanden vor der Zuführung zum Katalysatorbett einen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Der andere Teil der Reaktionswärme wird an ein Kühlmedium abgeführt. In Abhängigkeit von den Verfahrensparametern kann mit einer derartigen Anordnung die Temperaturverteilung der Reaktionszone vorteilhaft beeinflusst werden. Auch bei unterschiedlicher Kühlung der Wärmerohrenden durch das Kühlmittel und das Einsatzgas entsteht entlang der Wärmerohre nur ein vernachlässigbar geringer Temperaturgradient.

Die Fig. 4 zeigt eine Anordnung mit senkrecht stehenden Wärmerohren. Dabei können insbesondere Gravitationswärmerohre verwendet werden. Durch den Wärmetransport aus der Reaktionszone entgegen der Strömungsrichtung der Reaktanden werden diese auf die Starttemperatur der Reaktion vorgewärmt. Durch diese Anordnung kann die Eintrittstemperatur in das System deutlich niedriger als bei einer vergleichbaren adiabaten Reaktionsführung gehalten werden. Die erreichbaren Reaktionsumsätze hingegen sind größer als bei adiabater Reaktionsführung.

Beispiel

Im praktischen Versuch wurde eine Anordnung nach Fig. 4 mit einem Reaktordurchmesser von 0,5 m und einer Schütthöhe des Katalysatormaterials von 1,5 m realisiert. Es wurden neun Wärmerohre mit 2,3 m Länge und 60,3 mm Außendurchmesser senkrecht in der Katalysatorschüttung angeordnet.

Die zugeführte Gas Mischung bestand zu 25 Vol.% aus SO_2 , zu 15 Vol.% aus Sauerstoff und zu 60 Vol.% aus Stickstoff. Der Gasvolumenstrom betrug $100 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einem Druck von 1,05 bar. Die Eintrittstemperatur der Reaktanden betrug etwa 30°C , die Austrittstemperatur etwa 480°C . Das zugeführte Schwefeldioxid wurde zu 86% umgesetzt.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Durchführung exothermer Reaktionen unter Anwesenheit eines Katalysators, insbesondere zur Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid, wobei die Vorrichtung aufweist:

einen Behälter zur Aufnahme des Katalysatormaterials, Zuführungseinrichtungen für die Zuführung von Reaktanden in den Behälter, und Abführungseinrichtungen für die Abführung von Reaktionsprodukten aus dem Behälter,

5

gekennzeichnet durch

mindestens ein mindestens teilweise in der Reaktionszone, insbesondere in dem Katalysatormaterial, in dem Behälter angeordnetes Wärmerohr zur Abführung von Reaktionswärme aus der Reaktionszone, insbesondere aus dem Katalysatormaterial.

10

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Wärmerohr derart ausgebildet und in der Vorrichtung angeordnet ist, daß die aus der Reaktionszone, insbesondere aus dem Katalysatormaterial, abgeführte Wärme ganz oder teilweise an einen oder mehrere Reaktanden oder an das Reaktionsgemisch vor dessen Zufuhr zu dem Katalysatormaterial abgegeben wird. 15
20
3. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Vorrichtungsansprüche, gekennzeichnet durch mindestens ein Wärmerohr, das an seiner Außenseite eine Berippung oder Bestiftung aufweist. 25
4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Vorrichtungsansprüche, gekennzeichnet durch mindestens ein Wärmerohr, das ein Alkalimetall, Quecksilber oder Schwefel als Wärmetransportmaterial enthält. 30
5. Verfahren zur Durchführung exothermer Reaktionen unter Anwesenheit eines Katalysators, insbesondere zur Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Reaktionszone, insbesondere in dem Katalysatormaterial entstehende Reaktionswärme mit Hilfe mindestens eines Wärmerohres abgeführt wird. 35
40
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Reaktionszone, insbesondere aus dem Katalysatormaterial, abgeführte Wärme ganz oder teilweise an einen oder mehrere Reaktanden oder an das Reaktionsgemisch vor dessen Zufuhr zu dem Katalysatormaterial abgegeben wird. 45
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Wärmerohr verwendet wird, das an seiner Außenseite eine Berippung oder Bestiftung aufweist. 50
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Wärmerohr verwendet wird, das ein Alkalimetall, Quecksilber oder Schwefel als Wärmetransportmaterial enthält. 55

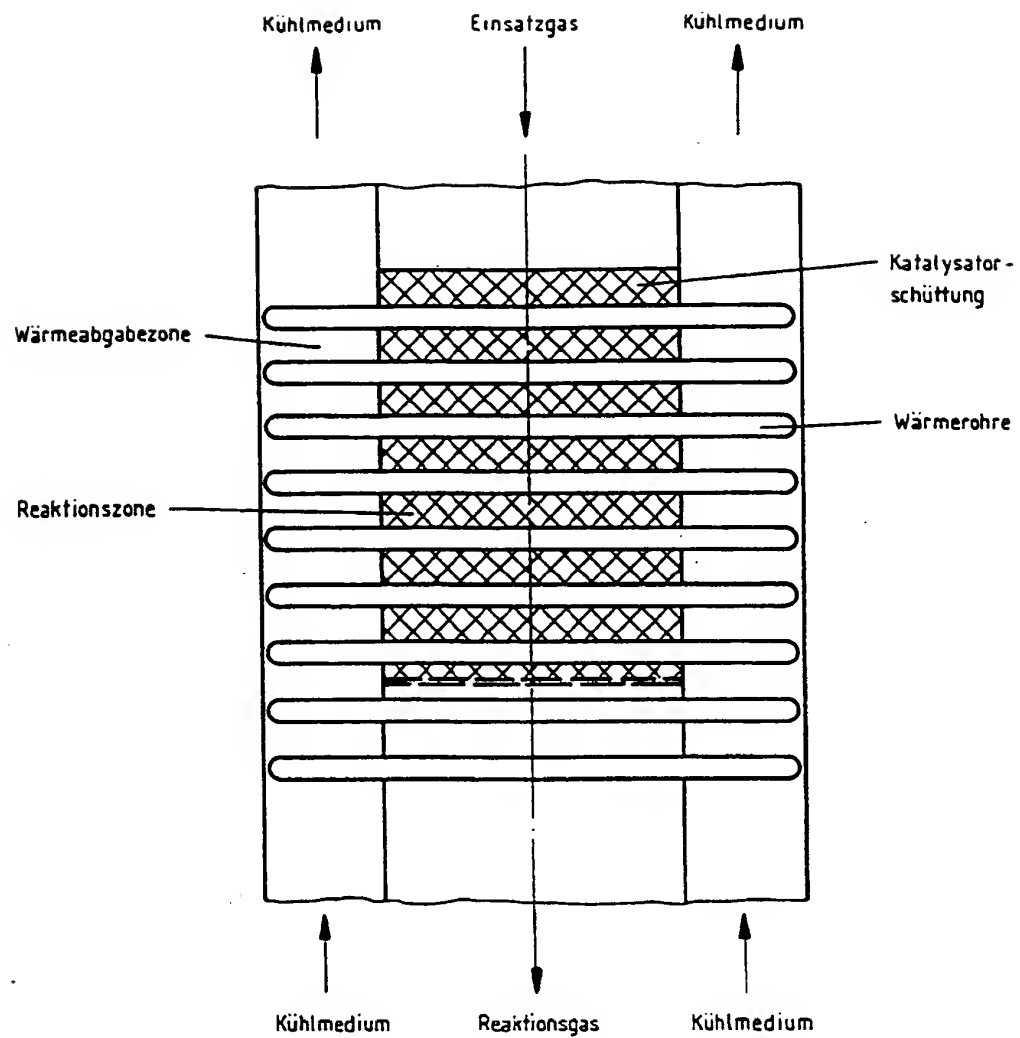


Fig. 1

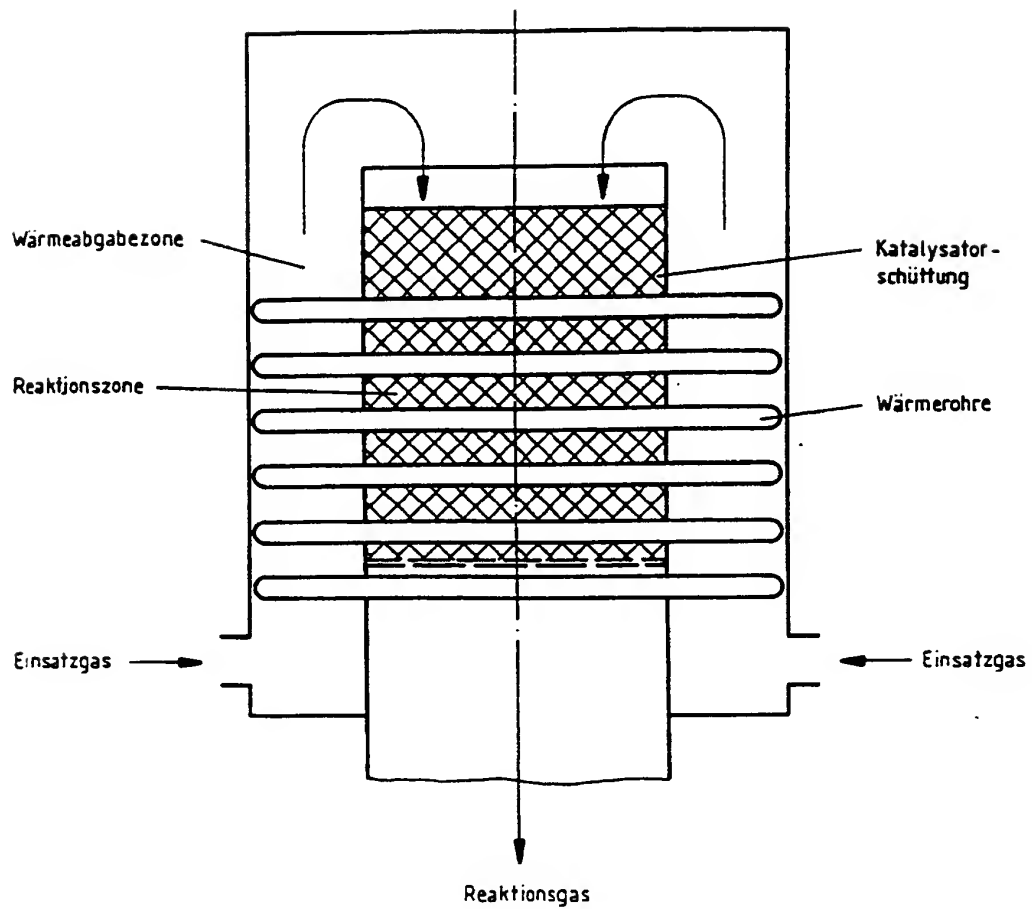


Fig. 2

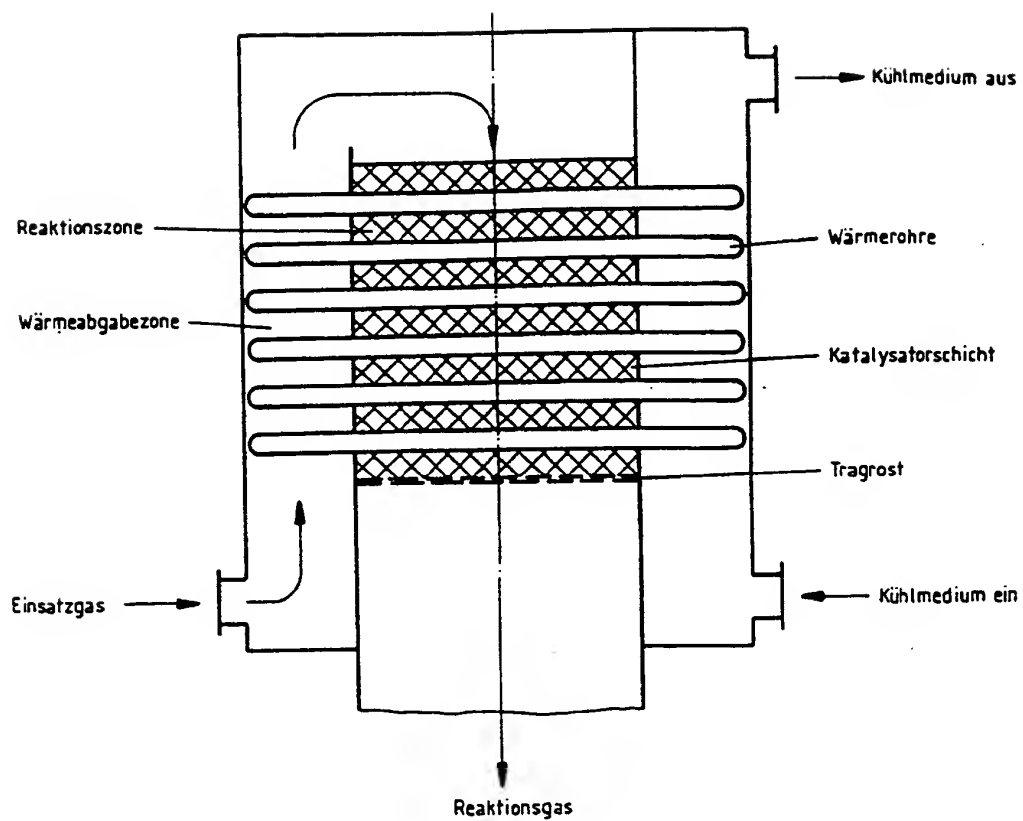


Fig. 3

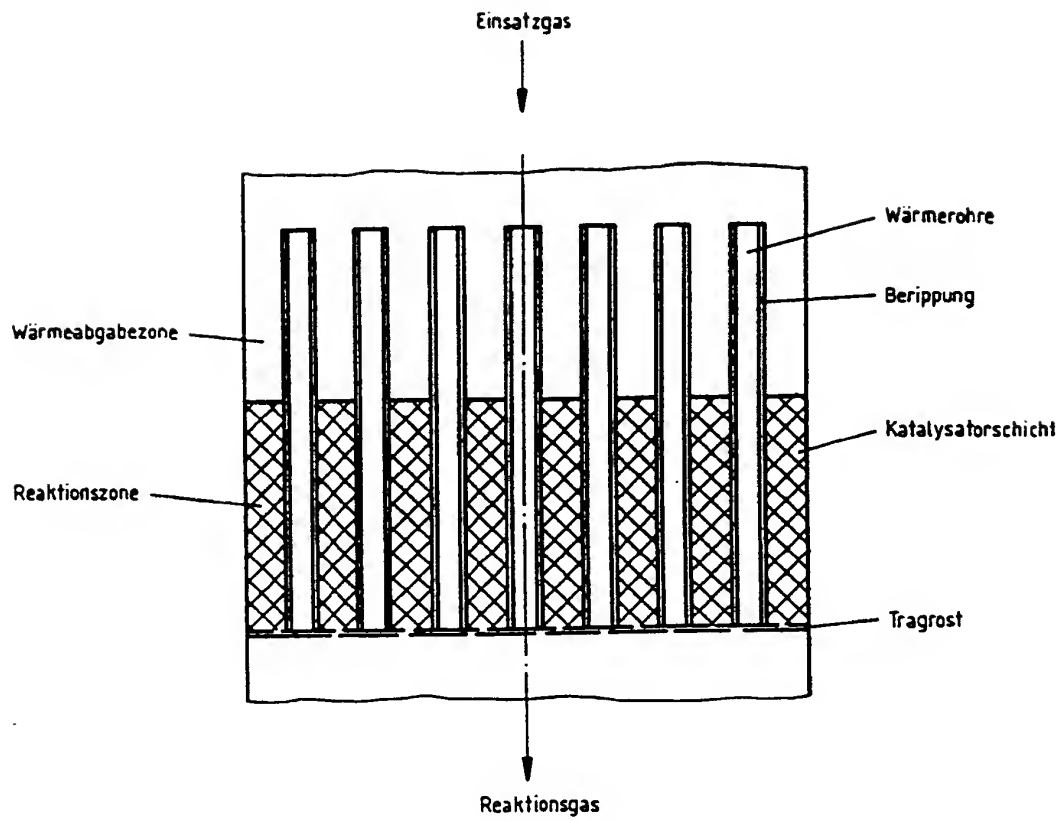


Fig. 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 9440

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US-A-1 873 876 (THE BARRETT COMPANY) * das ganze Dokument *	1,2,4-6, 8	B01J8/02 F28D15/02 C01B17/80
X	FR-A-1 021 255 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) * das ganze Dokument *	1,3,5,7	
X	DE-C-859 297 (E. SCHMIDT) * das ganze Dokument *	1,3,5,7	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9 no. 317 (C-319), 12. Dezember 1985 & JP-A-60 153936 (BABCOCK HITACHI K.K.) 13. August 1985, * Zusammenfassung; Abbildung *	1,5	
A	US-A-5 071 627 (MOBIL OIL CORP.) * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeile 16 - Zeile 20 * * Spalte 2, Zeile 63 - Spalte 3, Zeile 33 * * Spalte 4, Zeile 54 - Spalte 5, Zeile 52 * * Abbildungen 1A, 1B *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01J F28D C01B
A	EP-A-0 572 053 (METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT & BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument *	1,5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 19. März 1996	Prüfer Stevnsborg, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 150 (01.91) (P/0102)

1900

1901

1902

1903

1904

1905

1906

1907

1908

1909

1910

1911

1912

1913

1914

1915

1916

1917

1918

1919

1920

1921

1922

1923

1924

1925

1926

1927

1928

1929

1930

1931

1932

1933

1934

1935

1936

1937

1938

1939

1940

1941

1942

1943

1944

1945

1946

1947

1948

1949

1950

1951

1952

1953

1954

1955

1956

1957

1958

1959

1960

1961

1962

1963

1964

1965

1966

1967

1968

1969

1970

1971

1972

1973

1974

1975

1976

1977

1978

1979

1980

1981

1982

1983

1984

1985

1986

1987

1988

1989

1990

1991

1992

1993

1994

1995

1996

1997

1998

1999

2000

2001

2002

2003

2004

2005

2006

2007

2008

2009

2010

2011

2012

2013

2014

2015

2016

2017

2018

2019

2020

2021

2022

2023

2024

2025

2026

2027

2028

2029

2030

2031

2032

2033

2034

2035

2036

2037

2038

2039

2040

2041

2042

2043

2044

2045

2046

2047

2048

2049

2050

2051

2052

2053

2054

2055

2056

2057

2058

2059

2060

2061

2062

2063

2064

2065

2066

2067

2068

2069

2070

2071

2072

2073

2074

2075

2076

2077

2078

2079

2080

2081

2082

2083

2084

2085

2086

2087

2088

2089

2090

2091

2092

2093

2094

2095

2096

2097

2098

2099

2100

2101

2102

2103

2104

2105

2106

2107

2108

2109

2110

2111

2112

2113

2114

2115

2116

2117

2118

2119

2120

2121

2122

2123

2124

2125

2126

2127

2128

2129

2130

2131

2132

2133

2134

2135

2136

2137

2138

2139

2140

2141

2142

2143

2144

2145

2146

2147

2148

2149

2150

2151

2152

2153

2154

2155

2156

2157

2158

2159

2160

2161

2162

2163

2164

2165

2166

2167

2168

2169

2170

2171

2172

2173

2174

2175

2176

2177

2178

2179

2180

2181

2182

2183

2184

2185

2186

2187

2188

2189

2190

2191

2192

2193

2194

2195

2196

2197

2198

2199